

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ВОДОСВЯЗНОСТИ ФИЛЛИПСИТОВ И ГОННАРДИТОВ

Д-Р П. ДОНАТ, ЭВА и Д-Р ШИМО, БЕЛА  
Петрографо-геохимическая кафедра Университета им. Этвеша  
Поступила — 2. IX. 1965 г.

### РЕЗЮМЕ

В филлипсите [Гулач, Капо ди Бове (Италия)] основная часть воды имеет несильную связность подобно „кристаллизационной воде“, до температур 300°C и удаляется в трех ступенях. Менее значительная часть воды (не подобная кристаллизационной воде) присутствует при температурах до 500°C и ее исчезновение сопровождается деформацией решетки, исключаяющей возвращение воды. При нагревах до 1000°C филлипсит превращается в анортит-барбьерит.

Филлипситы из Венгрии отличаются более значительным содержанием в них К и воды, и изменчивым содержанием рассеянных элементов.

„Цеолитовая вода“ гоннардита присутствует также в двух разновидностях: часть воды уходит при температурах до 300°C в двух ступенях, а другая ее часть удаляется при более высоких температурах и представляет собой „адсорптивную воду“ с сильной связностью. Начиная от температуры 250°C структура гоннардита становится рентгено-аморфной; при температуре 350°C линии являются сильно диффузными и при 1000°C гоннардит превращается в нефелин.

В нижеследующем излагаются результаты многостороннего изучения цеолитовых минералов, полученные для филлипситов и гоннардитов.

Анализу подвергались:

Филлипсит — Гулач (Венгрия);

Филлипсит — Капо ди Бове (Италия);

Гоннардит — Овернь (Франция).

В основе исследований лежали кривые ДТА (1, 6, 7, 14, 15). Эндо- или экзотермическими пиками этих кривых отмечаются точные величины температуры процессов, связанных с водопотерей и превращение исследуемых образцов. Цеолиты нагревались до температуры конца характерных пиков. На материалах, полученных таким образом, были проведены следующие анализы:

- а) для установления изменения текстуры сняты рентгенограммы;
- б) для определения потери воды, с помощью специального (так назыв.

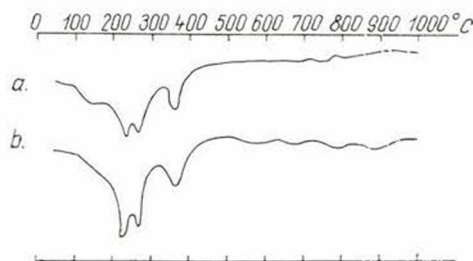
деволятизационного) метода по Э. Садецки—К. Б. Шимо и Б. Клибурски измерялись потери веса в циркулирующем воздухе (22); *в*) для выяснения вида связности воды сняты инфракрасные спектрограммы.

Потери веса определялись и после нагрева образцов до 560 и 1000°C.

Химический состав определялся химическим анализом, дополненным спектроскопическими исследованиями.

Наконец, для выяснения регенеративной способности применялся метод Садецки—Шимо.

На *термограммах* филлипсита (фиг. 1) до 200°C отмечается пологий загиб, до 300°C — двойной пик (разделяющийся около 250°C), а наконец — резкий эндотермический пик с максимумом около 360°C, заканчивающийся около 400°C. В соответствии с этим обезвоживание происходит в 3 ступенях, на температурах 150, 250 и 300°C. Четвертый эндотермический пик соответствует, по всей вероятности, перераспределению решетки, поскольку начиная с температуры 300°C не имеет место ни потеря веса, ни дегидратация.



Фиг. 1. Кривые ДТА филлипсита а) Капо ди Бове, б) Гулач

Для установления структуры анализированных образцов были сняты *рентгенограммы* образцов обоих месторождений, как в их естественном состоянии, так и в состоянии при подогреве до 150, 250, 350, 500 и 1000°C. Величины  $d/hkl$  филлипсита остаются неизменными до 500°C, но они не совпадают со всеми данными, известными из литературы (5). Получено хорошее совпадение линий по сравнению с филлипситами Ужабанья, анализированными (оптически, кристаллометрически и т.п.) Л. Богнаром (3). Интерпретация результатов осложнялась за счет диффузии линий и снижения величины  $d/hkl$ , но отдельные величины  $d/hkl$  филлипсита появились и при подогреве вещества до 500°C. Следовательно пики диаграмм ДТА на температурах 350–400°C соответствуют перераспределению структуры, а на температуре 1000°C — как показывают величины  $d/hkl$ , полному структурному перераспределению: образуется анортит-барбьерит. При этом не удалось выявить ни минералы калия, что можно было бы ожидать по сравнительно высокому содержанию К в филлипситах, ни кварца. Эти вещества присутствуют, по всей вероятности, в виде рентгеноаморфного вещества (таблица 1).



Таблица 1.  
d/hkl данные филлипсита

Основные данные				Нагретый до 150 °С				Нагретый до 250 °С				Нагретый до 325 °С				Нагретый до 500 °С				Нагретый до 1000 °С	
Гулач		Кано ди Бове		Гулач		Кано ди Бове		Гулач		Кано ди Бове		Гулач		Кано ди Бове		Гулач		Кано ди Бове		Гулач	
I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl
с (p)	7,366	—	—	с (p)	7,269	—	—	с ос	7,222	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	с	7,129	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
с (p)	6,886	—	—	—	—	сс (p)	6,801	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	сс (p)	6,551	—	—	сс	6,455	—	—	сс	6,599	сс	6,455	—	—	—	—	—	—
сл	6,255	—	—	—	—	сс (p)	6,363	—	—	сс	6,390	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сл (p)	5,567	—	—	сл (p)	5,532	—	—	сс	5,431	сс с	5,366	—	—	—	—	—	—	—	—	сл сс (p)	5,398
ос (p)	5,179	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	сс (p)	5,131	сс (p)	5,149	сл сс (p)	5,161
—	—	—	—	—	—	сл (p)	5,061	—	—	—	—	—	—	сл сс	5,033	—	—	—	—	—	—
ос (p)	4,895	с (p)	4,911	с	4,977	—	—	с	4,977	с	4,949	осл	4,895	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	сс	4,523	сл сс	4,545	—	—	сл сс (p)	4,650	—	—
—	—	—	—	—	—	с	4,327	сл	4,348	сс	4,318	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ос (p)	4,128	—	—	с	4,139	—	—	—	—	с	4,109	осл	4,147	—	—	с (p)	4,128	сс сл (p)	4,090	с (p)	4,193
сл (p)	4,017	сс (p)	3,999	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	с	4,017
—	—	—	—	—	—	сс с	3,912	с	3,946	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	с (p)	3,839	с (p)	3,855	—	—	—	—	—	—
—	—	сс (p)	3,688	—	—	сс сл	3,673	—	—	осл	3,623	—	—	—	—	с (p)	3,734	сс сл (p)	3,703	с	3,688
сл (p)	3,571	—	—	сл	3,557	—	—	—	—	—	—	сс (p)	3,566	сл	3,585	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	осл	3,475	осл	3,435	сл осл	3,449	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ос (p)	3,189	сл	3,194	с ос	3,216	сс сл	3,212	ос (p)	3,212	ос	3,194	с (p)	3,270	с (p)	3,258	ос (p)	3,216	ос (p)	3,205	ос	3,200
—	—	ос (p)	3,075	—	—	—	—	—	—	—	—	осл	3,128	осл	3,117	—	—	—	—	—	—
с	2,921	осл	2,908	сс (p)	2,942	ос (p)	2,936	сс	2,927	сс с	2,927	с (p)	2,908	ос (p)	2,923	сс с (p)	2,927	сс (p)	2,927	с сс	2,969
—	—	сс	2,779	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	с	2,875
ос (p)	2,706	ос (p)	2,656	сс с (p)	2,723	сс	2,719	с (p)	2,719	с (p)	2,719	—	—	осл	2,656	осл	2,711	—	—	сл	2,670
сс сл	2,522	сл	2,532	сл (p)	2,542	с	2,539	сл сс	2,556	сл сс	2,548	осл сл	2,553	сл	2,542	с (p)	2,532	сс (p)	2,539	с	2,511
с (p)	2,374	—	—	осл	2,395	—	—	сл (p)	2,380	осл сл (p)	2,371	—	—	—	—	осл (p)	2,312	—	—	осл	2,301
осл	2,231	с (p)	2,262	—	—	—	—	осл	2,265	осл сл	2,256	осл (p)	2,267	—	—	—	—	сл (p)	2,298	—	—
сл (p)	2,155	сл (p)	2,131	осл	2,173	сл осл	2,134	осл	2,168	осл сл	2,115	осл (p)	2,185	—	—	сс (p)	2,165	сл (p)	2,153	сс	2,134
сл	2,052	с (p)	2,042	осл	2,073	сл осл	2,096	осл	2,064	сл	2,058	—	—	—	—	сл	2,042	—	—	сл (p)	2,068
сс сл (p)	1,962	сс	1,966	осл	1,974	—	—	сл (p)	1,981	сл	1,950	—	—	—	—	сс сл	1,954	—	—	сл	1,940
—	—	сл сс	1,893	—	—	сл	1,832	сл сс	1,840	—	—	—	—	—	—	сс сл (p)	1,869	—	—	сл сс	1,856
сс с (p)	1,785	сл	1,785	сс сл	1,798	сл	1,762	сл сс	1,788	осл сл	1,788	—	—	—	—	сс (p)	1,786	—	—	сл сс	1,772
сл сс	1,713	сс	1,740	сл сс	1,734	сл	1,719	сл	1,732	осл сл	1,723	—	—	—	—	осл	1,734	—	—	сл	1,728
сл сс	1,640	сс (p)	1,662	сл	1,659	осл	1,634	сл	1,646	осл сл	1,645	—	—	—	—	—	—	—	—	осл сл	1,641
сл сс	1,595	сс	1,595	осл	1,605	—	—	сл	1,616	осл сл	1,608	—	—	—	—	сл (p)	1,625	—	—	—	—
сл	1,558	осл	1,549	осл	1,550	осл	1,565	осл (p)	1,549	осл (p)	1,556	—	—	—	—	—	—	—	—	осл	1,564
сл	1,486	осл	1,510	осл	1,499	осл	1,489	осл	1,496	осл	1,492	—	—	—	—	сс с (p)	1,492	—	—	сс	1,488
сс с	1,372	сл	1,376	сл	1,382	—	—	сл	1,379	осл	1,382	—	—	—	—	осл (p)	1,373	—	—	сл сс	1,371
сл сс	1,329	сл сс	1,329	—	—	осл	1,334	осл	1,337	осл	1,331	—	—	—	—	—	—	—	—	сл	1,345
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	осл	1,312
сл	1,280	—	—	—	—	осл	1,289	осл	1,289	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
сл	1,264	сл	1,260	—	—	—	—	осл	1,267	осл	1,269	—	—	—	—	—	—	—	—	сл	1,269
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	осл	1,152

ос = очень сильная линия    с = сильная линия    сс = средняя линия    сл = слабая линия    осл = очень слабая линия    р = размытая линия

Что касается содержания рассеянных элементов в них, они дают хорошее согласие между собой. Обогащение барием было выявлено и химическим анализом. Материнской породой обоих образцов филлипсита является базальт, чем и объясняется присутствие элементов железа, марганца, хрома. Sr обнаружен в обоих местонахождениях в одинаковом распределении, Cu и K — в заниженном количестве, а Pb и V — только в филлипсите из местонахождения Капо ди Бове.

Данные химического анализа показывают, что филлипсит является „коллектором“ щелечных или земельных металлов, так как при Na, K, Ca, Mg, Ba, он содержит в качестве рассеянного элемента, также и Sr. В филлипсите Гулача анализами выявлено сильное возрастание содержания K. Б. Маурицом (8, 10) было обнаружено значительное содержание калийного полевого шпата в гулачских базальтах и определено также содержание  $K_2O$  в породах. Содержание K в филлипсите объясняли Э. Садецки — K. и Я. Эрдеи (21) калием высвобожденным из санидина на воздействие водяных паров; в то же время теория об образовании его из глинистых минералов обосновывает характер филлипсита как „коллектора элементов“. Содержание Ti и Fe в филлипситах местонахождений Капо ди Бове и Гулач соответственно, происходит по всей вероятности из материнских пород. Идеальная формула филлипсита имеет вид:  $KCa/Al_3Si_5O_{16} \cdot 6H_2O$ .

#### Результаты химического анализа филлипсита

	Гулач	Капо ди Бове
SiO <sub>2</sub> .....	43,36%	41,70%
TiO <sub>2</sub> .....	—	1,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22,34	19,91
Суммарное к-во железа .....	1,76	4,22
MnO .....	0,06	0,12
MgO .....	1,45	1,00
CaO .....	7,54	12,68
Na <sub>2</sub> O .....	0,40	1,10
K <sub>2</sub> O .....	6,05	2,80
Суммарное к-во воды .....	16,30	15,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,05	0,31
	99,31	100,34
BaO .....	0,16	0,59
	99,47%	100,93

Формула двух исследованных филлипситов, подсчитанная из данных анализа для O<sub>16</sub> и для обезвоженного вещества, имеет вид:

Капо ди Бове:  $Na_{0,240}K_{0,395}Ba_{0,023}Mg_{0,166}Ca_{1,517}Mn_{0,011}Ti_{0,091}Fe_{0,355}Al_{2,623}Si_{4,656}O_{16}$

Гулач:  $Na_{0,090}K_{0,83}Ba_{0,005}Mg_{0,241}Ca_{0,902}Mg_{0,05}Fe_{0,146}Al_{2,954}Si_{4,859}O_{16}$

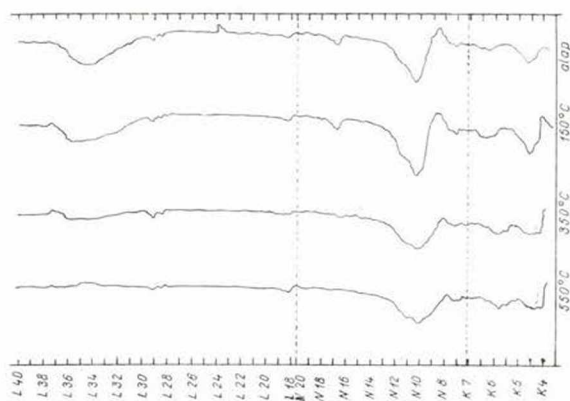
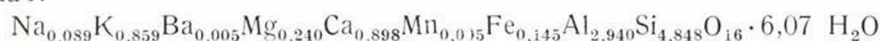


Учитывая и водосодержание образцов, определенное по химическому анализу и по дегидратации, формула двух филлипситов может быть записана следующим образом:

Капо ди Бове:



Гулач:



Фиг. 2. Снимки инфракрасной спектроскопии для филлипсита: в исходном состоянии (1), в состоянии при нагреве до 150, 350 и 550°C

Инфракрасные спектры филлипсита свидетельствуют с одной стороны о том, что материал обоих местонахождений представлен чистым филлипситом (17, 18, 13, 16, 23), а с другой стороны полосы около  $1000 \text{ см}^{-1}$  ведут себя аналогично хабазиту, десмину, гейландиту и т. п. колния валентности около  $3000-3700 \text{ см}^{-1}$  (означающие воду) соответствуют также вышеприведенным величинам. Были сняты инфракрасные спектры также для подогретых

образцов (150, 350, 550°C). Структура вещества подогретого до 150°C согласуется со структурой оригинального вещества. Силикатная структура вещества, подогретого до 350°C, подобна силикатной структуре вещества подогретого до 560°C, отличается от основной спектрограммы по расширению полосы, и в то время, как пики, обозначающие воду, при первой температуре почти не изменились, при второй они совсем исчезли (фиг. 2).

Процесс дегидратации иллюстрируется нижеследующей таблицей и фигурой 3 а.

Определение содержания воды в филлипситах (дегидратацией)

Температура, °C	Потери веса при подогреве до постоянства веса в %	
	Гулач	Капо ди Бове
150	8,98	8,48
250	14,42	13,40
325	15,28	14,56
400	15,80	14,60
500	16,24	15,40

Потери веса при подогреве в течение 2 часов, в %

Температура, °C	Гулач	Капо ди Бове
560	16,30	15,33

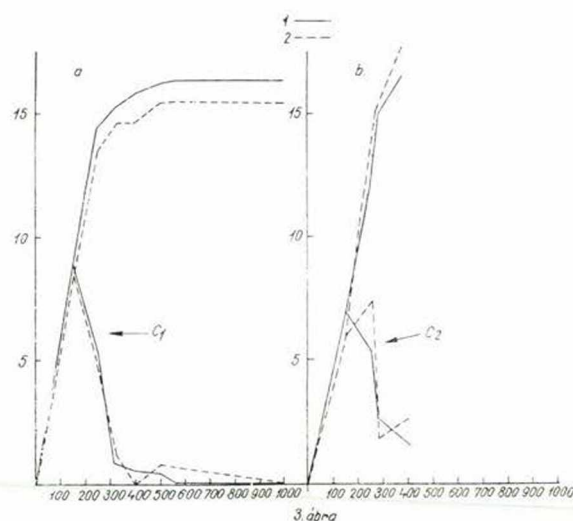
Общее содержание воды в %, определенное методом Пенфильда

1100	16,30	15,40
------	-------	-------

Водоотдача (деволятизационным методом) в %, при подогреве в течение 2 часов

150	6,82	5,98
150 – 250	5,30	7,30
250 – 280	2,62	1,80
280 – 380	1,74	2,50
Всего	16,48	17,58

Девяртилизация филлипситов является одинаковой для обоих местонахождений но в филлипситах Капо ди Бове общее количество воды меньше. В условиях циркулирующего воздуха вода уходит быстрее, а при температуре 380°C исчезает уже все количество воды (фиг. 3 б).



Фиг. 3. Кривые дегидратации, девольтизации и потери веса филлипсита:

а) кривая дегидратации, б) кривая девольтизации,

с<sub>1</sub>, с<sub>2</sub>) кривые потери веса

1) Гулач, 2) Капо ди Бове

Преобладающая часть (90%) воды исчезает до 150°C, что точно прослеживается. Эндотермический максимум кривой ДТА (вторая часть двойного пика до 325°C) соответствует потери 5% воды, а четвертый резкий пик с максимумом около 370°C сопровождается водопотерей в размере 2–3%. Поскольку в инфракрасном спектре образца, подогретого до 350°C отмечается вода, это означает, что после исчезновения преобладающей части воды все еще имеет место наличие воды более сильной связности.

Таблица данных о потере веса (фиг. 3, с<sub>1</sub>, с<sub>2</sub>)

Температура	Гулач		Капо ди Бове	
	дегидр.	девол.	дегидр.	девол.
до 150	8,98	6,82	8,48	5,98
150 – 250	5,44	5,30	4,92	7,30
250 – 280	—	2,62	—	1,80
250 – 325	0,86	—	1,16	—
280 – 380	—	1,74	—	2,50
325 – 400	0,52	—	0,04	—
400 – 500	0,44	—	0,80	—
500 – 560	0,06	—	—	—
560 – 1100	—	—	—	—
Всего	16,30	16,48	15,40	17,58

Кривые регенерации филлипсита имеют более значительное сходство с кривыми натролита, чем с кривыми хабазита, считающегося за последнее время (5) сродным по структуре с филлипситом. При нагревах потери веса оказываются ступенчатыми (7, 9%, 10, 12%, 13–14%, 16, 16,5%) при температурах 150°, 250° и наконец 300°C.

При водоупругости свыше 100% филлипситы полностью рекуперировать воду, потерянную до температуры 110–250°C (фиг. 4), а филлипситы Гулачского месторождения воспринимают систематически даже больше оригинального количества воды (сходство с натролитом). Филлипситы из Капо ди Бове теряют свою регенеративную способность гораздо быстрее, чем венгерские филлипситы. Начиная с температуры 300°C у обоих типов образцов полностью прекращается регенеративная способность и с этих пор речь может идти только о поверхностно-адсорпционной связности воды и о сопровождающем это явление минимальном увеличении веса. В решетке филлипсита после исчезновения воды, связанной по всей вероятности подобно кристаллизационной воде, уже нет возможности для дополнительного накопления воды.

Возникает вопрос, что если (по сведениям дегидратации или деволютизации) преобладающая часть воды филлипсита уходит до температуры 300°C, то какое преобразование означает максимум пика кривой ДТА около 370°C. Максимумы пиков кривых ДТА, затухающих около 200, 250 и 320°C соответственно, по результатам инфракрасной спектроскопии и других методов, отмечают „кристаллизационную воду“ с неодинаково крепкой связностью.

Вода, уходящая при еще более высоких температурах, связана более сильной энергией; это может соответствовать воде, присутствующей в виде

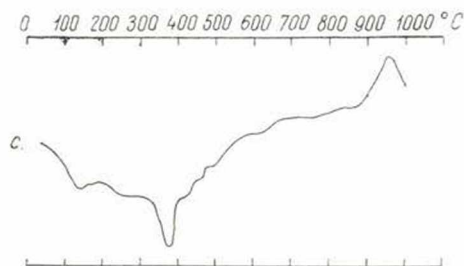


$\text{OH}^-$ , и ее уходу. При регенерации эти воды уже не могут возвращаться в решетку. Сильно рассеянные линии рентгенограмм близки по величине к величинам  $d/hkl$  плагиоклаза; их присутствие уверенно пока не подтверждено. Результаты инфракрасной спектроскопии, помимо исчезновения полос поглощения воды, не указывают на существенные изменения в силикатной структуре. В связи с этим предполагается, что поскольку решетка строится кольцами 4 и 8  $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ , присоединяющимися — подобно хабазиту — в трех направлениях, вода, „связанная подобно кристаллизационной воде“, помещается в создающихся таким образом щелях. После удаления этой воды происходит такая деформация решетки, которая уже препятствует дальнейшему поступлению воды в решетку. В то же время еще возможно сохранение „некристаллообразной“, вероятно „внутрирешеточной адсорптивной“ воды. Это находится в согласии как с растяжением полос инфракрасных спектров, с изменениями величин  $d/hkl$  рентгенограмм образцов, нагретых до  $500^\circ\text{C}$ , так и с последней эндотермической реакцией кривых ДТА.

Из вышеизложенного следует, что вода филлипсита связана в основном „подобно кристаллизационной воде“ и в незначительной мере представляет собой „адсорпционную воду“ (связанную, возможно, в виде  $\text{OH}^-$ ). Однако, последняя играет более существенную роль в решетке, чем первая и ее удаление и деформация структуры сопровождается значительными энергетическими изменениями.

На практике цеолиты типа филлипситов могут применяться в качестве поглотителей только до температур  $150-250^\circ\text{C}$ ; выше этой температуры они для таких целей непригодны.

Кривая ДТА гоннардита характеризуется двумя небольшими максимумами при температурах  $140$  и  $250^\circ\text{C}$  соответственно, эндотермическим пиком с резким максимумом около  $380^\circ\text{C}$  и экзотермическим пиком около  $950^\circ\text{C}$ . Последний соответствует изменениям структуры (фиг. 5).



Фиг. 5. Кривая ДТА гоннардита: Овернь — Франция

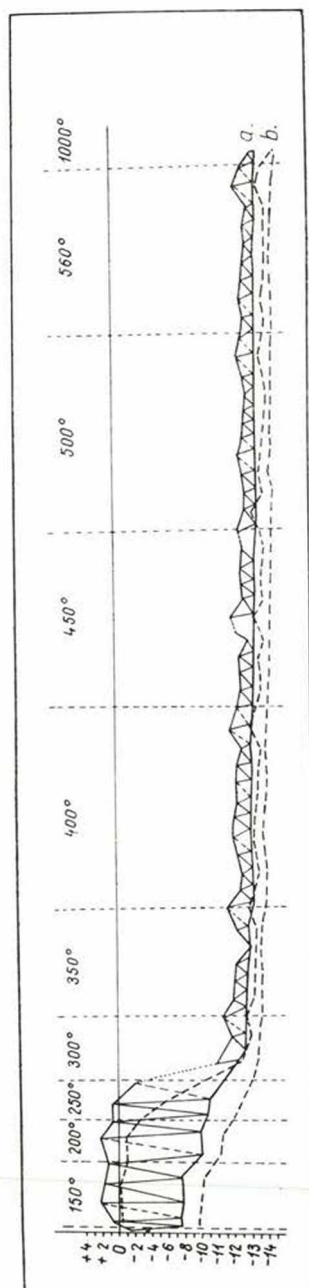
Рентгенограммы были сняты для образцов в оригинальном состоянии, а также при нагреве их до  $250$ ,  $350$  и  $1000^\circ\text{C}$ . На рентгенограммах до  $250^\circ\text{C}$  линии гоннардита еще появляются (5), но начинают рассеиваться, и линии при нагреве до  $350^\circ\text{C}$  уже настолько диффузивны, что их можно только приближенно считать гоннардитом; на температуре  $1000^\circ\text{C}$  они превращаются в нефелин (табл. 2).



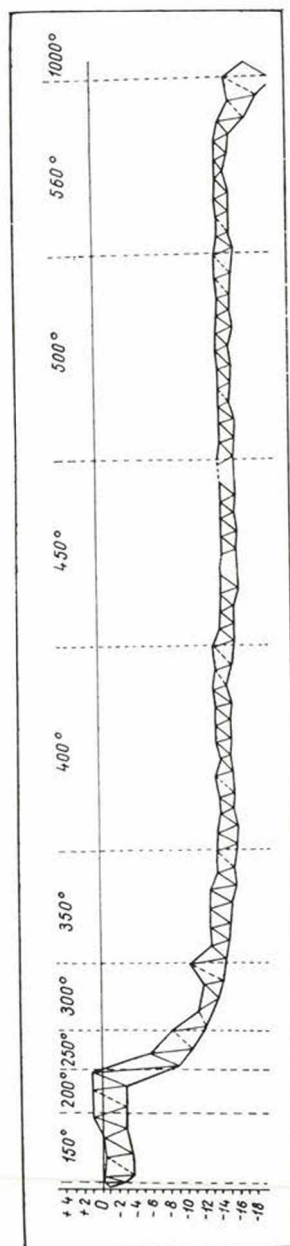
Таблица 2.  
d/hkl данные гоннардита Овернь, Франция.

Основные данные		Нагретый до 250 °C		Нагретый до 350 °C		Нагретый до 1000 °C	
I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl	I.	d/hkl
—	—	—	—	—	—	сс с(p)	6,484
с (p)	5,939	с	6,101	—	—	—	—
сс с (p)	5,252	—	—	с (p)	5,302	—	—
—	—	сл (p)	5,061	—	—	сс с (p)	5,004
сс с (p)	4,816	сл (p)	4,816	с (p)	4,790	сс (p)	4,764
сс с (p)	4,593	сс с (p)	4,593	—	—	—	—
с (p)	4,356	сс сл (p)	4,327	—	—	—	—
с (p)	4,079	сс сл (p)	4,128	ос (p)	4,053	с (p)	4,128
сл	3,829	—	—	—	—	с (p)	3,974
—	—	—	—	с (p)	3,703	с (p)	3,688
сл	3,623	сл	3,614	—	—	осл	3,470
сл	3,449	сл	3,456	—	—	—	—
ос (p)	3,216	ос (p)	3,200	с сс (p)	3,205	ос (p)	3,160
—	—	—	—	—	—	сс с (p)	2,969
ос (p)	2,927	—	—	с сс (p)	2,927	—	—
—	—	—	—	—	—	сс с (p)	2,849
—	—	ос (p)	2,899	—	—	—	—
ос с (p)	2,695	сл сс (p)	2,687	—	—	—	—
осл	2,581	осл	2,574	—	—	—	—
сл	2,458	сл осл	2,478	сс (p)	2,518	с сс	2,511
—	—	—	—	—	—	с сс	2,389
осл	2,312	сл	2,323	—	—	—	—
сс сл (p)	2,198	сл сс (p)	2,198	осл	2,178	—	—
—	—	—	—	—	—	с	2,127
—	—	осл	2,082	—	—	сл	2,003
сс	1,966	сл	1,970	—	—	—	—
сл	1,904	осл	1,893	—	—	сл сс	1,917
осл	1,876	—	—	—	—	сс с	1,849
с сс	1,816	сл (p)	1,821	—	—	сс с	1,830
сл	1,756	—	—	—	—	сс с	1,769
сл	1,719	—	—	—	—	сс с	1,696
сс сл	1,641	сл (p)	1,648	—	—	—	—
сл	1,595	осл	1,603	—	—	сл	1,615
—	—	—	—	—	—	сс	1,558
сл	1,537	сл	1,542	—	—	—	—
сл сс (p)	1,479	сл (p)	1,480	—	—	сл сс	1,489
—	—	—	—	—	—	сл сс	1,464
сл сс (p)	1,395	осл	1,392	—	—	сс	1,387
—	—	—	—	—	—	сл сс	1,354
сл сс (p)	1,322	осл (p)	1,322	—	—	осл	1,319
осл	1,280	—	—	—	—	сл	1,273
осл	1,263	—	—	—	—	сл	1,256
сл	1,235	—	—	—	—	сл	1,223
сл	1,191	—	—	—	—	осл	1,206
—	—	—	—	—	—	сл	1,167
—	—	—	—	—	—	сл	1,159
—	—	—	—	—	—	осл	1,129
—	—	—	—	—	—	осл	1,101
—	—	—	—	—	—	сл	1,076

ос = очень сильная линия    с = сильная линия    сс = средняя линия  
сл = слабая линия    осл = очень слабая линия    р = размытая линия



Фиг. 4. Кривые регенерации филлипсита *a*) Гулач, *b*) Капо ди Бове



Фиг. 8. Кривая регенерации гоннардита

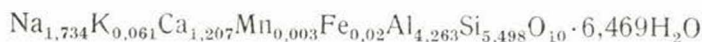
Гоннардиты имеют следующий химический состав:

Гоннардит, Овернь	(Франция)
SiO <sub>2</sub>	42,18 %
TiO <sub>2</sub>	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,74
FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25
MnO	0,04
MgO	0,00
CaO	8,62
Na <sub>2</sub> O	6,85
K <sub>2</sub> O	0,37
Суммарное к-во воды	14,88
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04
	<hr/> 100,97 %

Состав по химическому анализу для обезвоженного вещества и O<sub>10</sub>:

Овернь (Франция): Na<sub>1,775</sub>K<sub>0,062</sub>Ca<sub>1,236</sub>Mn<sub>0,03</sub>Fe<sub>0,021</sub>Al<sub>4,366</sub>Si<sub>5,63</sub>O<sub>10</sub>

С учетом водосодержания, для O<sub>10</sub>:



Об инфракрасных спектрограммах литературных данных нет. Полоса абсорпции 1000 см<sup>-1</sup>, отмечающая силикатные связи, отличается от полос изученных до настоящего времени цеолитов. Водосвязность сходна скорее с двумерным дезмином чем с водой натролита (смещение в сторону полосы 3400 см<sup>-1</sup> указывает на водосвязность, отклоняющуюся от таковой натролита). Данные инфракрасной спектроскопии для образцов, нагретых до 250 °С отличаются от исходных данных, в первую очередь по интенсивности, по упомянутому уже смещению полосы абсорпции воды и по расширению полосы абсорпции (1000 см<sup>-1</sup>) характерной для силикатных связей (фиг. 6).

Процессы дегидратации характеризуются нижеследующей таблицей и фигурой 7 а.

Отрезок кривой, резко восходящий до 300°С, указывает на внезапную крупную потерю веса, а затем, до 550°С отмечается медленная постепенная потеря веса. Сопоставление этих данных с данными кривой ДТА показывает, что выход основной части воды происходит против двух менее значительных эндотермических пиков, в то время, как резкий и крупный пик кривой соответствует прежде всего изменению структуры, сопровождающемуся водопотерей.

Потери веса при различных температурах указаны в нижеследующей таблице (фиг. 7 с<sub>1</sub>, с<sub>2</sub>).



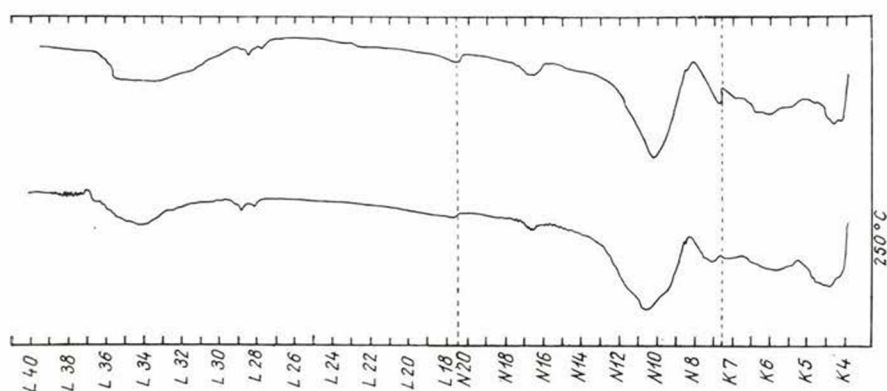
## Данные дегидратации гоннардита

Потеря веса при нагреве, в %-ах	
Температура	
170	4,18
220	5,96
300	11,54
360	13,02
410	13,36
440	13,50
480	13,84
500	13,90
Общая потеря веса в %-ах, при нагреве в течение 2 часов	
560°C	14,47
Общее содержание воды в %-ах по данным метода Пэнфильда	
1100°C	14,88

В циркулирующем воздухе получают — как всегда — более значительные величины потери веса. Эти величины, при разных температурах, показаны в таблице 1. фиг. 7 в

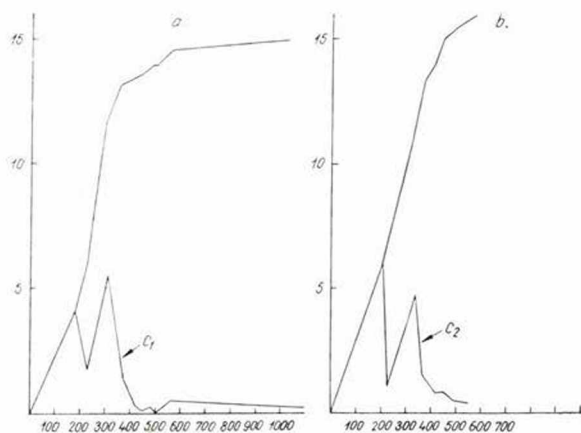
Кривая данных регенерации (фиг. 8) свидетельствует о значительных потерях веса при температурах 200 и 250°C, после нагреве до 350°C — о менее значительной потере воды, а затем — о рекуперации в основном небольшого количества воды. Начиная от этой величины, значения веса могут считаться почти постоянными при нагреве. Потери веса не слишком значительны (4–6%), но при 100%-ной водоупругости это количество воды полностью рекуперируется, и иногда даже воспринимается на 0,5–1% больше воды.

Температура	Разности потери веса в %-ах, измеренные при температурах от ..... до ..... °C	Данные	
		дегидратации,	деволятили- зации
0 – 170	—, —	4,18	—
0 – 200	—, —	—	5,85
170 – 220	—, —	1,78	—
200 – 220	—, —	—	1,04
220 – 300	—, —	5,50	—
220 – 300	—, —	—	4,72
330 – 360	—, —	—	1,50
300 – 360	—, —	1,40	—
360 – 410	—, —	0,34	0,80
410 – 440	—, —	0,14	0,84
440 – 480	—, —	0,34	0,54
485 – 500	—, —	0,06	—
480 – 550	—, —	—	0,38
500 – 560	—, —	0,57	—
560 – 1100	—, —	0,41	—



Фиг. 6. Снимки инфракрасной спектроскопии для гоннардита

Основная часть воды гоннардита является водой, связанной подобно дезмину и ее исчезновение влечет за собой разрушение структуры. Менее значительная часть этой воды связано более устойчиво. Исчезновение последней сопровождается изменением структуры и нет возможности для рекуперации воды в решетке, так как ее структура становится постепенно изотропной.



Фиг. 7. Кривые дегидратации (а), деволютизации (b) и потери веса ( $c_1$ ,  $c_2$ ) для гоннардита

В отношении практики разновидностей цеолита, имеющие структуру гоннардита, являются наименее пригодными в качестве адсорбента, так как адсорбция происходит на низких температурах, а восстановительная способность теряется уже при температуре 250°C.

Авторы приносят свою благодарность адъюнкту др-у Кубович И. за спектрограммы и за их интерпретацию, научному сотруднику Руфф Ф. и его сотрудникам за составление инфракрасных спектрограмм и старшей лаборантке Дьере Г. за рентгенограммы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Berg, L. G. and Rassankaya, J. S.: Thermographic analysis at high pressures. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 81. 518. 1958.
2. Bidló, G.: Az uzsapuzstai Szárhegy petrokémiai vizsgálata. *Földt. Közl.* 86. 475. 1956. (Петрохимический анализ пород горы Сархедь района Ужапушта)
3. Bognár, L.: Az uzsai Szárhegy bazaltjainak vizsgálata. *Ann. Univ. Sect. Geol.* 8. 1964. (Исследование базальтов горы Сархедь в районе Ужо)
4. Coblenz, W. W.: Investigation of Infra-Red Spectra. Parts. III. and IV. Washington D. C. Carnegie Institution of Washington, 1906.
5. Deer, W. A. - Howie, R. A. - Zussmann, J.: Rock Forming Minerals, 4. Longmans, London, 1963.
6. Koizumi, M.: Water in minerals. I. The differential thermal analysis curves and the dehydration curves of zeolites. *Min. Journ.* 1. 36. 1953.
7. Kožu, S. and Masadu, M.: Thermal changes and dehydration phenomena in some hydrous minerals. *Sci. Rep. Tohoku, Imp. Univ. Ser.* 3. III. 32. 1929.
8. Mauritz, B.: Die Zeolithminerale der Basalt des Plattenseegebietes in Ungarn. *Neues Jahrb. Min. Geol. Pal.* 64. 477. 1953.
9. Mauritz, B.: Die basaltische Gesteine der Tática-Gruppe im Plattenseegebiet in Ungarn. *Min. Petr. Mitt.* 48. 373. 1936.
10. Mauritz, B.: A dunántúli bazaltok közetkémiai viszonyai. *Földt. Közl.* 78. 134. 1948. (Петрохимические условия базальтов Задунайской области)
11. Matossi-Frank und Krüger: Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. *Zeitschr. f. Physik.* 99. 1. 1936.
12. Milkey, R. G.: Infrared spectra of some tectosilicates. *Am. Min.* 45. 990. 1960.
13. Moenke, H.: Spektralanalyse von Mineralien und Gesteine. A. Verlag. Geest-Portig, K-G. Leipzig, 1962.
14. Peng, C. J.: Thermal analysis study of the natrolite group. *Am. Min.* 40. 834. 1955.
15. Pécsi-Donáth, É.: Investigation of the thermal decomposition of zeolites by the DTA method. *Acta Geol.* VI. 429. 1962.
16. Рожкова, Е. В. - Ершова, К. С. - Адрусенко, Н. И.: О воде в цеолитах. Москва, Минеральное сырье, вып. 6. 3. 1962 г.
17. Scholze, H. - Dietzel, G.: Infrarotuntersuchungen an wasserhaltigen Silikaten. *Naturwiss.* 42. 342. 1955.
18. Scholze, H.: Über die quantitative U. R. spektroskopische Wasserbestimmung in Silikaten. *Forsch. Min.* 38. 122. 1960.
19. Serratos, J. M.: Dehydration studies by infrared spectroscopy. *Amer. Min.* 45. 1101. 1960.
20. Steinfink, H.: The crystal structure of the zeolite phillipsit. *Acta Cryst.* 15. 644. 1962.
21. Szádeczky-Kardoss, E. - Erdélyi, J.: A balatonvidéki bazaltok zeolitjainak jellemzése. *Földt. Közl.* 88. 315. 1955. (Характеристика цеолитов в базальтах Задунайской области)
22. Szádeczky-Kardoss, E.: Wasser und Magma. *Zeitschr. der Geol. Gesell. Sonderheft* 1. 50. Freiberg, 1962.
23. Whelan, J. A. and Odekirk, J. R.: Differential thermal analyses and infrared absorption spectra of some zeolites and their hydrous silicates. *Bull. Geol. Soc. Amer.* 71. 2001. 1960. (Abstract).